

**PRODUCTION OF COAL ASH CAKED COMPACT**

**Publication number:** JP7291701 (A) **Also published as:**  
**Publication date:** 1995-11-07 **JP2816093 (B2)**  
**Inventor(s):** IMAI OSAMU; YOSHIZAWA JIYUNKO  
**Applicant(s):** NGK INSULATORS LTD  
**Classification:**  
- **international:** B09B3/00; C04B7/26; C04B28/18; C04B40/02; B09B3/00;  
C04B7/00; C04B28/00; C04B40/02; (IPC1-7): C04B28/18;  
B09B3/00; C04B7/26; C04B40/02  
- **European:**  
**Application number:** JP19940078466 19940418  
**Priority number(s):** JP19940078466 19940418

**Abstract of JP 7291701 (A)**

**PURPOSE:**To obtain an inexpensive coal ash caked compact using coal ash as principal starting material and having high strength and high water resistance. **CONSTITUTION:**Coal ash-based starting material made of a mixture of coal ash with at least one kind of calcium compd. selected from calcium oxide, calcium hydroxide and calcium carbonate is compacted into a specific shape and the resultant compact is hydrothermally treated at a high temp. and pressure to produce the objective coal ash caked compact. The weight ratio between the coal ash and the calcium compd. as the components of the coal ash-based starting material is 70:30 to 97:3.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-291701

(43)公開日 平成7年(1995)11月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 28/18				
B 0 9 B 3/00	Z A B			

B 0 9 B 3/ 00 Z A B  
3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-78466

(22)出願日 平成6年(1994)4月18日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 今井 修

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 吉澤 潤子

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人 弁理士 長谷 照一 (外2名)

(54)【発明の名称】 石炭灰質固化物の製造方法

(57)【要約】

【目的】石炭灰を主要原料とする高強度で水に対する耐久性が高く、安価な石炭灰質固化物を提供する。

【構成】石炭灰と、酸化カルシウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のカルシウム化合物との混合物からなる石炭灰質原料を所定の形状に成形し、同成形物を高温および高圧で水熱処理する石炭灰質固化物の製造方法であり、石炭灰質原料の成分である石炭灰とカルシウム化合物との重量比が70:30~97:3である石炭灰質固化物の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】石炭灰と、酸化カルシウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のカルシウム化合物との混合物からなる石炭灰質原料を所定の形状に成形し、同成形物を高温および高压で水熱処理する石炭灰質固化物の製造方法であり、前記石炭灰質原料の成分である石炭灰とカルシウム化合物との重量比が70:30~97:3であることを特徴とする石炭灰質固化物の製造方法

【請求項2】請求項1に記載の石炭灰質固化物の製造方法において、前記成形物の水熱処理温度が250℃以下であることを特徴とする石炭灰質固化物の製造方法。

【請求項3】請求項1または2に記載の石炭灰質固化物の製造方法において、前記成形物をオートクレーブにて高温および高压で水熱処理することを特徴とする石炭灰質形成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石炭灰を主要成分とする成形物である石炭灰質固化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エネルギー源として石炭を利用している火力発電所や各種の工場では、フライアッシュ等の石炭灰が大量に産出されている（約400万トン/年）。このうち、有効利用されるものは約40%にすぎず、残りの約60%は埋め立て処分されているのが現状である。石炭灰の埋め立て場の確保はかならずしも容易ではないが、漁業権の保証やリサイクル法の制定により埋め立て処分場の確保がますます困難になってきている。従って、今後さらに増大するであろう石炭灰の利用が緊急の課題となっている。

【0003】現在のところでは、石炭灰は特開昭63-17247号公報および特開平4-305044号公報に示されているように無機質系の建材の一原料として提案され、または特開平3-16176号公報に示されているように多孔質の濾過助剤の一原料として提案されている。また、特殊な例としては刊行物「日本工業新聞：人工海底山脈を石炭灰で構築（平成5年2月26日発行）」に示されているように、人工漁礁の一原料としても提案されている。これらの提案のうち建材、人工漁礁の一原料として利用する場合には、石炭灰の大量の利用が期待できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記した石炭灰を建設材料、人工漁礁の原料として利用する場合にはいずれもセメントと混合して使用されるが、石炭灰を主要原料とするとはいうもののその混合比率は必ずしも高くなく、また石炭灰の混合比率を70重量%以上に高めようとする場合には、固化物の強度が低下するという問題があった。また、この場合にはセメントを多く使用

2

しているため水に対する耐久性が悪く、寸法安定性も悪いという問題もあった。これは、セメントクリンカー中にエーライト（ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）およびビーライト（ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）等が含まれており、これらが水と反応によりカルシウム シリケート ハイドレート（ $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ ）および水酸化カルシウムを生成するが、水と反応が遅いため、固化物中に未反応のエーライトおよびビーライト等が残存することによるものと理解される。

【0005】また、石炭灰とセメントとの組成物を高温および高压で水熱処理した場合には水と反応は進行するものの、固化物の強度が十分に発現されないという問題がある。これは、石炭灰の粒子表面の反応部分と、粒子内の未反応部分との間に発生する応力によるものと理解される。この固化物中には、なおエーライトおよびビーライト等が残存し、依然として耐久性および寸法安定性に問題が残る。また、水と反応および高温および高压での水熱処理では共に水酸化カルシウムが生成されるが、この水和物も耐久性に悪影響を及ぼしているものと理解される。

【0006】従って、本発明の目的は、石炭灰の混合比率が高く、かつ高強度で水に対する耐久性の良好な固化物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は石炭灰質固化物の製造方法であり、当該製造方法は、石炭灰と、酸化カルシウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のカルシウム化合物との混合物からなる石炭灰質原料を所定の形状に成形し、同成形物を高温および高压で水熱処理する石炭灰質固化物の製造方法であって、前記石炭灰質原料の成分である石炭灰とカルシウム化合物との重量比が70:30~97:3であることを特徴とするものである。当該石炭灰質固化物の製造方法において、前記成形物の水熱処理温度が250℃以下であること、前記成形物をオートクレーブにて高温および高压で水熱処理すること等の条件を採用することができる。

【0008】

【発明の作用・効果】本発明に係る製造方法によれば、固化物は高温、高压での水熱処理以前においては原料成分の各微粒子が互いに密に充填した固着状態を呈しており、その後の高温、高压下での水熱処理により各微粒子内にて原料中の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 等の各成分が反応して主としてトバモライト等の $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ （カルシウム シリケート ハイドレート）、ハイドロガーネット等が生成される。この結果、固化物を構成する各微粒子は互いに強固に固着した状態であつた微粒子自身硬化して、石炭灰を主要成分とする硬化体となる。従って、高温、高压下で水熱処理して得られる石炭灰質固化物は、圧縮強度が例えば400kg/cm<sup>2</sup>以上という高強度のものとなり、コンクリートパネル、コンク

リート杭等の高強度コンクリート製品への適用が可能であるとともに、水に対する耐久性が良好なため、水場での適用が可能である。

【0009】従って、本発明の製造方法で製造された石炭灰質固化物は消波ブロック等の港湾用ブロック、人工漁礁、人工藻場基盤、コンクリートパネル、コンクリート杭等の建築、土木用材として広い分野で大量に利用することができるとともに、当該石炭灰質固化物の原料中の石炭灰の混合比が高いことから、石炭灰の大量の利用が可能となる。

【0010】しかし、本発明において採用できるカルシウム化合物としては、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等を挙げることができ、使用に際してはこれら各化合物の1種または複数のものを適宜併用することができる。これら各化合物のうちでは、作用効果の点からいえば酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの順であり、特に酸化カルシウム、水酸化カルシウムが好適である。なお、石膏等の硫酸カルシウムは、トバモライト以外の生成物ができるために不適当である。また、石炭灰の混合比が70重量%未満の場合には石炭灰質固化物の強度および耐久性が低く、97重量%を越えると固化し得ず石炭灰質固化物としての強固な形態を保持し得ない。従って、石炭灰の混合比は70~97重量%、好ましくは80~95重量%である。さらにまた、高温、高圧での水熱処理はオートクレーブ中で行うことが好ましく、処理温度は250℃以下である。処理温度が250℃を越えると石炭灰質固化物の強度が低下することから、処理温度は250℃以下好ましくは250℃~120℃である。また、処理圧力は40気圧以下が好ましい。

【0011】石炭灰の組成に関しては、 $\text{SiO}_2$ :40~80重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :10~30重量%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :1~15重量%、 $\text{CaO}$ :1重量%以上が好ましく、未燃炭素量が5重量%以上であっても何等問題がない。また、石炭灰の粒径に関しては5~100 $\mu\text{m}$ のもので、フライアッシュが好ましい。石炭灰質原料を所定の形状に成形する際には、同原料に水を1~15重量%添加することが好ましく、このように調製された原料を使用してプレス成形、押出成形等により所定の形状に成形する。この場合、減水剤、保水剤、混和剤等を添加し

整、コストの低減等のために、珪砂、火成岩、高炉スラグ、パーライト、 $\text{Al}_2\text{C}$ のグス等を添加することもできる。また、得られた固化物素地を、高温高圧の水熱処理に先立って室温~100℃以下の温度で養生することが好ましく、これにより固化物の強度の向上が期待できる。

【0012】なお、大型の石炭灰質固化物、複雑な形状の石炭灰質固化物を作製するには保型性が必要であり、この場合には耐久性が若干低下するものの少量のセメントを添加することもよく、添加量はカルシウム化合物の半分以下、好ましくは20重量%以下とする。また、セメントを添加する場合には、高温、高圧での水熱処理に先立って室温~100℃以下の温度の下、湿潤状態で養生することが必要である。

【0013】

【実施例】

(石炭灰質固化物の製造) 本製造実験では、石炭灰として平均粒子径20 $\mu\text{m}$ のフライアッシュ(成分: $\text{SiO}_2$ ...51重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...23重量%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ...5重量%、 $\text{CaO}$ ...7重量%以下)を使用するとともに、カルシウム化合物として $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、ポルトランドセメントの4種類を使用し、これらを適宜の重量混合するとともに水を10重量%添加して混練し、各種の石炭灰質原料を調製した。これらの石炭灰質原料をプレス圧40 $\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形して円板状の固化物素地(直径100mm、厚み20mm)を得た。次いで、各固化物素地を温度25℃で2日間養生した後、オートクレーブ内にて各種の温度条件で24時間高温処理を行った。得られた各石炭灰質固化物について外観を観察するとともに、圧縮強度および水に対する耐久性を測定して、これらの結果を表1に示す。但し、石炭灰質固化物の外観の観察では固化物における亀裂等の損傷の有無、形態保持性の強弱を判定し、良好なものを○印、不良なものを×印で表示している。また、圧縮強度の測定についてはオートグラフにより行い、かつ耐久性の評価については固化物を屋外に3カ月放置後亀裂等の損傷の有無、形態保持性の強弱を判定し、特に良好なものを◎印、良好なものを○印、不良なものを×印で表示している。

【0014】

【表1】

	原料成分 (重量比)		処理温度 (°C)	固化物の特性		
	石炭灰	Ca化合物		外観	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐久性
本実施例	97	3 (a)	170	○	410	○
	95	5 (a)	170	○	505	●
	90	10 (a)	170	○	600	●
	80	20 (a)	170	○	551	●
	70	30 (a)	170	○	422	○
	80	20 (b)	170	○	525	●
	80	20 (c)	170	○	401	●
	90	10 (a)	200	○	639	●
	90	10 (a)	120	○	509	●
	90	10 (a)	250	○	547	○
比較例	99	1 (a)	170	×	—	—
	60	40 (a)	170	○	204	×
	90	10 (a)	300	○	256	×
	90	10 (a)	蒸気養生	×	—	—
	90	10 (d)	蒸気養生	○	132	×

(注) Ca化合物の欄における (a), (b), (c), (d) はCaO,

Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ポルトランドセメントを意味する。

【0015】(考察)表1を参照すると、原料成分である石炭灰とカルシウム化合物との重量比が70:30～97:3の範囲において良好な結果が得られており、特に好ましい範囲は80:20～95:5である。また、カルシウム化合物としてはCaOが最も効果があり、次いでCa(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>の順である。処理温度については120℃～250℃が良好であり、250℃を

越えると圧縮強度の大幅な低下が認められるとともに、耐久性も低下。これらの結果から、本発明の方法により製造される石炭灰質固化物は、400kg/cm<sup>2</sup>以上の圧縮強度が要求されるコンクリートパネル、コンクリート杭等各種建設材、消波ブロック、人工漁礁、人工藻場基盤等として広い分野で利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C04B 7/26

40/02

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所